

厦门大学 1991 年招收攻读硕士学位研究生考试试题

招生专业 化学系各专业 考试课程 物理化学(含结构化学)

研究方向 化学系各研究方向

一、

27°C 时, 1 摩尔 N_2 (视为理想气体) 在外压恒定为 2atm 下, 从 5atm 等温膨胀到终态, 试计算此过程的 ΔG , ΔS , 并判别此过程能否自发进行。

二、

由以下数据, 计算 27°C 时苯甲酸在乙醇中的溶解度。假定溶液是理想的。

物质	熔点	摩尔熔化热 $\Delta H_{fus} (kJ \cdot mol^{-1})$
苯甲酸	122	16.73
乙醇	-114	8.36

三、

1. 气体 A 在某固体表面的吸附作用可视为理想气体体系的固体表面反应 (θ 为复盖度):

平衡时 $P_A = P_A^0 (1 - \theta)$

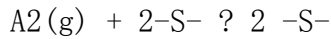
若固体表面空白吸附点与吸附态的化学势分别表示为:

$$\mu_s = \mu_s^\Delta + RT \ln(1 - \theta)$$

$$\mu_{AS} = \mu_{AS}^\square + RT \ln \theta$$

其中 μ_{AS} 和 μ_{AS}^\square 分别代表其标准化学势, 而吸附系数 $a_A = k_a/k_d$ 可作为该反应的平衡常数。试按热力学方法导出 Langmuir 吸附等温式。

2. 若气态物质 A_2 被吸附在某固体表面时离解成二个粒子，且每个粒子各占一个吸附位，即

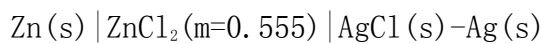


试按动力学方法导出其相应的 Langmuir 吸附等温式。

3. 上述二个推倒结果，对于判别化学变化提供什么有用信息。

四、

已知下列电池



在 298K 时的电动势 $\varepsilon = 1.015 \text{ V}$ ，温度系数 $(\partial \varepsilon / \partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.763 \text{ V}$$

$$E_{AgCl/Ag}^{\circ} = 0.222 \text{ V} \text{。 试：}$$

1. 写出通电 2F 的电池反应；
2. 计算上述电池反应的平衡常数；
3. 求电解质 $ZnCl_2$ 中离子的平均活度系数；
4. 在一定浓度条件下，上述电池短路与可逆放电两情况下吸放的热量各为多少？

五、

不同温度下 N_2O_5 的分解速率常数如下：

T, °C	0	25	45	65
K, 分	4.7×10^{-5}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-2}	3.0×10^{-1}

由这些数据可得出怎样的一些结果。如有需要，可取 0°C 做具体分析之。

以下为结构部分

六、

1. 写出 O、Mn 和 Ni 原子的基态光谱支项符号（原子序数分别为 8、25 和 28）；
2. 写出 C 原子激发态 ($1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$) 存在的光谱支项符号。

七、

XeH_4 为平面正方形分子，其中心原子参与成键的轨道为 $5s$, $5p_x$, $5p_y$ 和 $5d_{x^2-y^2}$ 。

1. 若 Xe-H 键为双中心定域键，写出中心原子四个杂化轨道的具体表示式；
2. 若 Xe-H 键为离子键，写出四个 H 原子与中心原子的 $5s$, $5p_x$, $5p_y$, $5d_{x^2-y^2}$ 对应的对称性匹配群轨道。

八、

对 CO_2 , NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- 和 SO_2 等分子和离子：

1. 指出它们的构型和相应的点群；
2. 指出中型分子的极性；
3. 判断个分子或离子的未成对电子数；
4. 推测 NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- 中 N-O 键的相对长度大小。

九、

某晶体属立方晶系，经分析由 Ti^{4+} , Ba^{2+} 和 O^{2-} 所组成， Ti^{4+} 占据晶胞顶点位置，体心位置为 Ba^{2+} 所占据，所有的棱心位置均被 O^{2-} 所占据。

1. 写出此晶体的化学组成；
2. 用分数坐标表示各离子在晶胞的位置；
3. 指出晶体的点阵形式和所属的点群；
4. 指出 Ti^{4+} 和 Ba^{2+} 的氧配位数；
5. 晶体系由 O^{2-} 和 Ba^{2+} 联合作某种密堆积，试问是哪种密堆积？